

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月29日(29.03.2018)



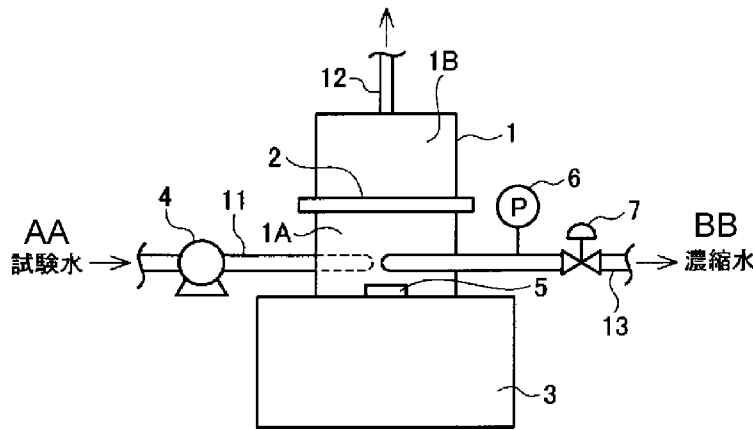
(10) 国際公開番号
WO 2018/056242 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 71/56* (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
B01D 61/10 (2006.01)
- (72) 発明者: 川勝 孝博 (KAWAKATSU, Takahiro);
〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 0 番 1
号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 重野 剛, 外 (SHIGENO, Tsuyoshi et al.);
〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目 5 番 1
0 号 日伸ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/033644
- (22) 国際出願日: 2017年9月19日(19.09.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-183082 2016年9月20日(20.09.2016) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 0 番 1 号 Tokyo (JP).

(54) **Title:** REVERSE OSMOSIS MEMBRANE REJECTION RATE-IMPROVING AGENT AND REJECTION RATE-IMPROVING METHOD

(54) 発明の名称: 逆浸透膜の阻止率向上剤及び阻止率向上方法

[図1]



AA Test water
BB Concentrated water

(57) **Abstract:** Provided are a RO membrane rejection rate-improving agent capable of improving the rejection rate, particularly the boron rejection rate, without significantly reducing permeation flux, and a rejection rate-improving method using said rejection rate-improving agent. A reverse osmosis membrane rejection rate-improving agent comprises pyrogallol and/or a pyrogallol derivative with a molecular weight of less than 500. For the pyrogallol derivative, a gallic acid ester with a molecular weight of less than 300 is preferred. A reverse osmosis membrane rejection rate-improving method treats a reverse osmosis membrane using said reverse osmosis membrane rejection rate-improving agent.



WO 2018/056242 A1

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 透過流束を大きく低下させることなく、阻止率、特にホウ素除去率を向上させることができるRO膜の阻止率向上剤と、この阻止率向上剤を用いた阻止率向上方法を提供する。ピロガロール及び/又は分子量500未満のピロガロール誘導体を含む逆浸透膜の阻止率向上剤。ピロガロール誘導体としては特に分子量300未満の没食子酸エステルが好ましい。この逆浸透膜の阻止率向上剤により逆浸透膜を処理する逆浸透膜の阻止率向上方法。

明 細 書

発明の名称：逆浸透膜の阻止率向上剤及び阻止率向上方法

技術分野

[0001] 本発明は逆浸透膜（RO）膜、特に芳香族ポリアミド系RO膜の阻止率を効果的に向上させることができる阻止率向上剤に関する。詳しくは、本発明は、RO膜の透過水が飲料水、生活水として使用されることに鑑み、透過水量を著しく低下させることなく、高い脱塩率を確保するとともに、ホウ素の除去率を向上させることに留意した、RO膜の阻止率向上剤に関する。本発明はまた、このRO膜の阻止率向上剤を用いたRO膜の阻止率向上処理方法と、阻止率向上処理されたRO膜を用いる水処理方法に関する。

背景技術

[0002] 水供給の不足を補うために、海水・かん水の淡水化、水回収が、RO膜システムを用いて行われている。海水淡水化は、中東や離島など、河川水や湖水、あるいは地下水が得られない地域で採用されている。海水には5～10 mg/Lのホウ素が含まれている。WHO飲料水水質ガイドライン第4版では、ホウ素濃度2.4 mg/L以下にすることが定められている。ホウ素基準は同第3版では0.5 mg/L以下であった。日本国内の水道水基準では、ホウ素濃度1 mg/L以下である。また、米国環境保護庁の農業用水基準では、ホウ素濃度0.75 mg/L以下である。

[0003] 海水中のホウ素は主としてホウ酸の形態で存在している。海水中のホウ酸は中性域ではほとんど乖離しておらず、分子量も62と小さいため、RO膜で除去することが困難である。このため、RO膜を2段直列に設け、1段目のRO膜でホウ素濃度1～2 mg/L程度まで低減した後に、pHを上げて2段目のRO膜でホウ素をさらに低減する処理がなされている。2段目のRO膜給水のpHを上げることは、処理コストとスケール発生リスクの増大につながる。

[0004] このようなことから、海水淡水化RO膜においては、脱塩率の向上に加え

て、ホウ素除去率の向上が求められている。

- [0005] 超純水製造プロセスにおいて、RO膜の脱塩率やホウ素除去率が向上すれば、RO膜の後段のイオン交換樹脂や電気再生式純水装置などの負荷を下げ、処理コストを削減することができる。
- [0006] RO膜システムにおいては、バイオフィウリング抑制のため、前処理工程において、原水（RO膜の被処理水）に塩素（次亜塩素酸ソーダなど）や過酸化水素などの酸化剤が添加されている。
- [0007] これらの酸化剤は強力な酸化分解作用があるため、これらの酸化剤が添加された後、還元処理が不十分な状態で原水がRO膜に供給されると、RO膜が劣化する。
- [0008] 原水中の酸化剤を分解させるために、重亜硫酸ソーダなどの還元剤を原水に添加してRO膜に供給すると、重亜硫酸ソーダが過剰に添加されている還元環境下では、原水中にCu、Coなどの金属が共存するとRO膜が劣化して阻止率が低下する（特許文献1、非特許文献1）。
- [0009] 従来、RO膜の阻止率向上方法として、以下のようなものが提案されている。
- [0010] 特許文献2：アニオン又はカチオンの高分子化合物をRO膜の表面に付着させることでRO膜の阻止率を向上させる方法。この方法は、脱塩率を向上させることができるが、ホウ素のように荷電性の低い溶質の除去率を向上させることは難しい。
- [0011] 特許文献3：劣化して透過流束が増加した、アニオン荷電を有するナノろ過膜やRO膜に対し、ノニオン界面活性剤を膜面に付着させることで、透過流束を適正範囲（使用開始時の+20～-20%の範囲）に低減させ、膜汚染や透過水質の悪化を防止する方法。ここで使用されるノニオン界面活性剤は膜汚染物質として知られており、劣化していないRO膜に適用すると透過流束を大きく低下させる。
- [0012] 特許文献4：ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物を表面に付着させることでRO膜の阻止率を向上させる方法。この方法は脱塩率を向上させ

ることはできるが、ホウ素の除去率を向上させることは困難である。

[0013] 非特許文献2：タンニン酸などを劣化膜に付着させて脱塩率を改善させる方法。この方法による阻止率の向上効果は十分ではない。例えば、劣化したRO膜であるES20（日東電工社製）、SUL-G20F（東レ社製）の透過水電気伝導度は、処理前後でそれぞれ、82%→88%、92%→94%であり、透過水の溶質濃度を1/2にするまでに阻止率を高めることはできない。

[0014] 非特許文献3：タンニン酸にポリビニルメチルエーテル（PVME）を添加してRO膜の阻止率を向上させる方法。この方法は脱塩率を向上させることはできるが、ホウ素除去率向上についての検討はなされていない。

[0015] 特許文献1：特開平7-308671号公報
特許文献2：特開2006-110520号公報
特許文献3：特開2008-86945号公報
特許文献4：特開2007-289922号公報

[0016] 非特許文献1：Fujiwara et al., Desalination, Vol. 96 (1994), 431-439
非特許文献2：佐藤、田村、化学工学論文集、Vol. 34 (2008), 493-498
非特許文献3：S. T. Mitrouli, A. J. Karabelas, N. P. Isaias, D. C. Sioutopoulos, and A. S. Al Rammah, Reverse Osmosis Membrane Treatment Improves Salt-Rejection Performance, IDA Journal I Second Quarter 2010, p22-34

[0017] 上記従来技術では、以下の課題がある。

(1) 脱塩率の回復、向上が主体であり、ホウ素除去率の向上に関しては検討されていない。

(2) 阻止率向上効果が小さい。

(3) 透過流束の低下が大きい。

発明の概要

[0018] 本発明はこれらの課題を解決するものである。

本発明は、透過流束を大きく低下させることなく、阻止率、特にホウ素除去率を向上させることができるRO膜の阻止率向上剤と、この阻止率向上剤を用いた阻止率向上方法を提供する。

[0019] 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、ピロガロール或いは低分子量のピロガロール誘導体が、上記課題を解決し得ることを見出した。

[0020] 本発明は以下を要旨とする。

[0021] [1] ピロガロール及び／又は分子量500未満のピロガロール誘導体を含むことを特徴とする逆浸透膜の阻止率向上剤。

[0022] [2] 前記ピロガロール誘導体を少なくとも含み、該ピロガロール誘導体の分子量が300未満である[1]に記載の逆浸透膜の阻止率向上剤。

[0023] [3] 前記ピロガロール誘導体を少なくとも含み、該ピロガロール誘導体が没食子酸エステルである[1]又は[2]に記載の逆浸透膜の阻止率向上剤。

[0024] [4] 前記逆浸透膜がポリアミド系逆浸透膜である[1]ないし[3]のいずれかに記載の逆浸透膜の阻止率向上剤。

[0025] [5] 前記逆浸透膜が、海水淡水化用逆浸透膜である[1]ないし[4]のいずれかに記載の逆浸透膜の阻止率向上剤。

[0026] [6] 更に、ポリアミノ酸を含むことを特徴とする[1]ないし[5]のいずれかに記載の逆浸透膜の阻止率向上剤。

[0027] [7] [1]ないし[6]のいずれかに記載の逆浸透膜の阻止率向上剤により逆浸透膜を処理することを特徴とする逆浸透膜の阻止率向上方法。

[0028] [8] [1]ないし[6]のいずれかに記載の逆浸透膜の阻止率向上剤により逆浸透膜を処理した後、更に、ポリアミノ酸を含む第2の阻止率向上剤により、該逆浸透膜を処理することを特徴とする逆浸透膜の阻止率向上方法。

[0029] [9] [7]又は[8]に記載の阻止率向上方法によって処理された逆浸透膜を用いることを特徴とする水処理方法。

発明の効果

[0030] 本発明のRO膜の阻止率向上剤によれば、透過流束を大きく低下させることなく、阻止率、特にホウ素除去率を向上させることができる。

本発明によれば、RO膜の阻止率、特にホウ素除去率を向上させることができることにより、工業的に以下のような効果を得ることができる。

[0031] 従来、海水の淡水化で飲料水を製造する際に、多段ROを組んで2段目のRO供給水のpHを上げるプロセスが必要とされていたが、RO膜のホウ素除去率の向上により、このプロセスを低コストなものに軽減することができる。

超純水製造プロセスにおいて、RO膜の阻止率の向上で、RO膜の後段のイオン交換樹脂や電気再生式純水装置などの負荷を下げ、処理コストを削減することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]試験例で用いた平膜試験装置を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0033] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0034] [メカニズム]

本発明者が本発明に想到した検討の過程は以下の通りである。

[0035] i) ホウ素のような荷電反発を適用できない非荷電性低分子の除去効果を高めるためには、RO膜の緻密層の間隙に低分子物質を吸着させて、この間隙を小さくする必要がある。

ii) 非特許文献2, 3の通り、タンニン酸には脱塩率向上効果があることが知られており、RO膜と親和性が高い物質であると考えられる。しかし、タンニン酸は分子量500以上の高分子量であるため、RO膜の緻密層の間隙に吸着し難い。この結果、ホウ素のような非荷電性の低分子の除去率を向上させることは難しい。

iii) 本発明者は、以下の仮説をたてた。

低分子の吸着物質として、タンニン酸を構成する低分子を用いることによ

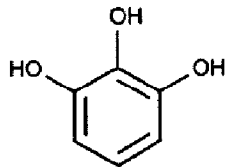
り、RO膜への親和性の高い低分子物質が膜の緻密層の間隙に吸着して、この間隙を小さくすることで、ホウ素のような非荷電性低分子の除去効果を高めることができる。

iv) この仮説に基づき、本発明者は、膜への親和性を高めているタンニン酸の構成要素として、ベンゼン環にヒドロキシ基が3個付加したピロガロール骨格に着目し、以下の知見を得た。

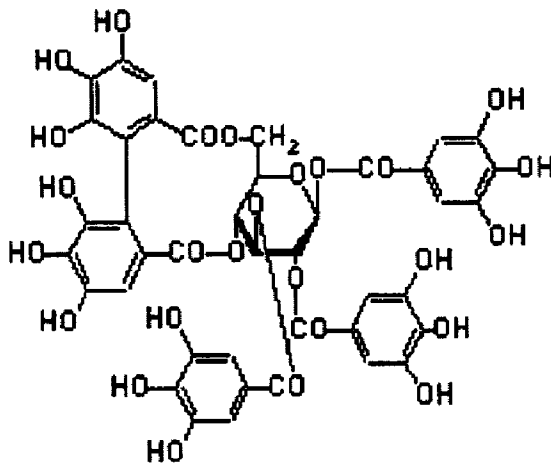
ピロガロールとその誘導体をRO膜に吸着させることで、脱塩率を向上させる効果がある。脱塩率だけでなく、ホウ素除去率も向上させることができる。

[0036] タンニン酸の種類（加水分解型、縮合型）の構造式とそれを構成するピロガロール構造を以下に示す。

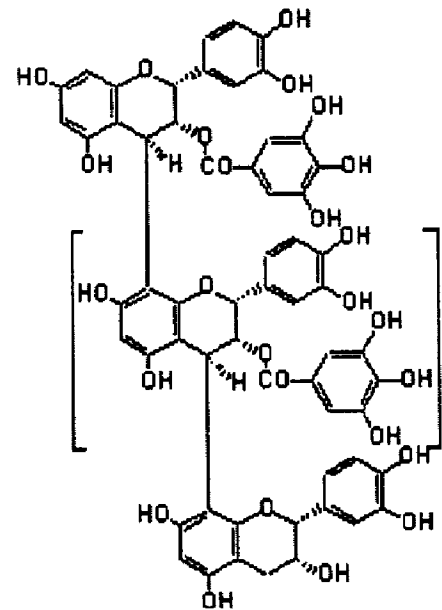
[0037] [化1]



ピロガロール構造



加水分解型タンニン

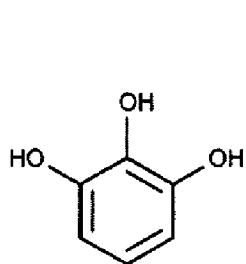


縮合型タンニン

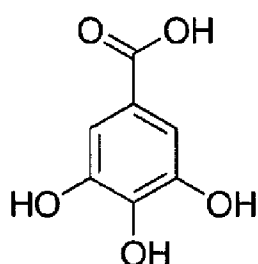
[0038] 本発明で用いるピロガロールと代表的なピロガロール誘導体の構造式を以

下に示す。ピロガロール誘導体としては、以下に示す没食子酸プロピルのプロピル基がそれぞれメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ラウリル基に置きかわった没食子酸メチル (MW: 184)、没食子酸エチル (MW: 198)、没食子酸ブチル (MW: 226)、没食子酸オクチル (MW: 282)、没食子酸ラウリル (MW: 338) などの没食子酸アルキルエステルも挙げられる。

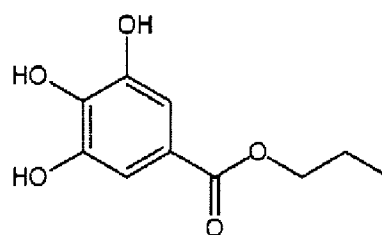
[0039] [化2]



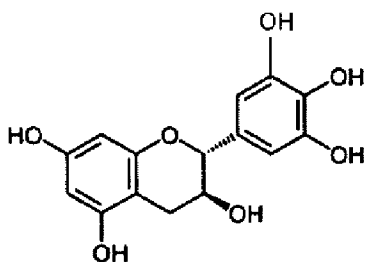
ピロガロール
(MW: 126)



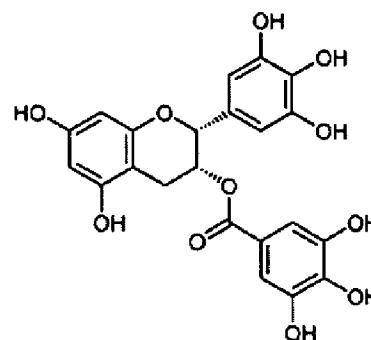
没食子酸
(MW: 170)



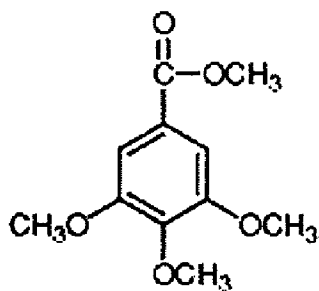
没食子酸プロピル
(MW: 212)



エピガロカテキン
(MW: 306)



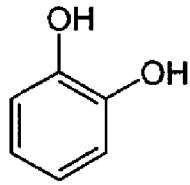
没食子酸エピガロカテキン
(MW: 458)



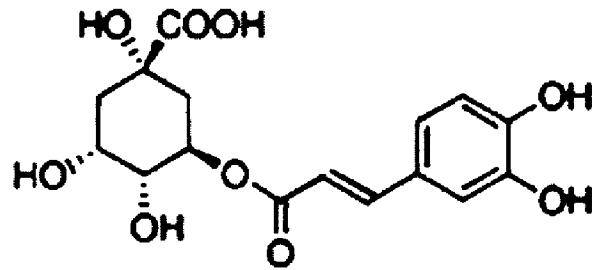
3,4,5-トリメトキシ安息香酸メチル
(MW: 226)

[0040] 以下に構造式を示すベンゼン環にヒドロキシ基が2個付加したカテコールやカテコール誘導体も、RO膜への親和性の高い低分子量有機化合物であり、阻止率向上効果を得ることはできる。しかし、カテコールやカテコール誘導体は、ピロガロール及びその誘導体に比べると阻止率向上効果は低い。

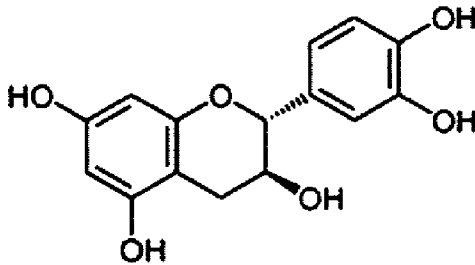
[0041] [化3]



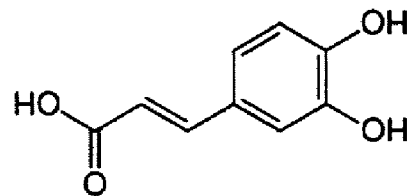
カテコール
(MW: 110)



クロロゲン酸
(MW: 354)



カテキン
(エピカテキン)
(MW: 290)



コーヒー酸
(MW: 180)

[0042] 本発明による阻止率向上及びホウ素除去率向上のメカニズムは以下の通りである。

- (1) タンニン酸には脱塩率向上効果があり、膜への親和性も高い。
- (2) タンニン酸を構成するピロガロールにはヒドロキシ基が3個付加しており、これが膜への親和性を高める。
- (3) タンニン酸は分子量500以上の物質であるため、膜の緻密層の間隙に吸着し難い。これに対して、ピロガロールやピロガロールの誘導体には分子量が500未満の物質が存在し、これらを膜に吸着させることで、膜の

高分子間隙を埋めることができる。

(4) その結果、脱塩率のみならず、ホウ素の除去率を向上させることができる。

[0043] [阻止率向上剤]

本発明のRO膜の阻止率向上剤は、ピロガロール（分子量：126）及び／又は分子量500未満のピロガロール誘導体を含む。

[0044] 分子量500未満のピロガロール誘導体としては、特に制限はないが、前述の没食子酸（分子量：170）、没食子酸メチル（分子量：184）、没食子酸エチル（分子量：198）、没食子酸プロピル（分子量：212）、没食子酸ブチル（分子量：226）、没食子酸オクチル（分子量：282）、没食子酸ラウリル（分子量：338）などの没食子酸アルキルエステル（アルキル基の炭素数は1～12が好ましい）、エピガロカテキン（分子量：306）、没食子酸エピガロカテキン（分子量：458）、3,4,5-トリメトキシ安息香酸メチル（分子量：226）などが挙げられる。これらのうち、特にRO膜に対する親和性、脱塩率向上効果、ホウ素除去率向上効果の面から、ピロガロール又は分子量300未満のピロガロール誘導体が好ましく、特に、没食子酸エステルが好ましい。

[0045] これらのピロガロール、ピロガロール誘導体は1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0046] 本発明の阻止率向上剤は、更に、ポリアミノ酸を含むものであってもよく、ポリアミノ酸を含むことで、より一層優れた阻止率向上効果を得ることができる。

[0047] 本発明の阻止率向上剤に用いられるポリアミノ酸としては、1種又は2種以上のアミノ酸を2以上重合したものである。ポリアミノ酸としては、例えばポリリジン、ポリグリシン、ポリグルタミン酸、ポリアルギニン、ポリヒスチジン等が挙げられる。これらのうち、特に、塩基性アミノ酸の重合体であるポリリジン、ポリアルギニン、ポリヒスチジンが好適である。とりわけ、ポリリジンはピロガロールやピロガロール誘導体との静電的相互作用が強

く、ピロガロール及び／又はピロガロール誘導体との併用で高い阻止率向上処理効果を得ることができ、好ましい。

[0048] これらのポリアミノ酸は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0049] 本発明で使用されるポリアミノ酸の分子量は特に限定されるものではないが、RO膜への吸着性と透水性への影響の観点から、分子量1000以上、100万以下のポリアミノ酸を好適に用いることができる。

[0050] 本発明の阻止率向上剤に含まれるポリアミノ酸の含有量は、阻止率向上剤中のピロガロール及び／又はピロガロール誘導体に対して10重量%以上、特に30～300重量%であることが好ましい。ポリアミノ酸の含有量が上記下限以上であれば、ポリアミノ酸を併用することによる阻止率向上処理効果の向上効果をより有効に得ることができ、ただし、ポリアミノ酸の含有量が過度に多いとピロガロール及び／又はピロガロール誘導体の吸着を阻害する可能性が生じ、透水性にも影響を与えることから、上記上限以下であることが好ましい。

[0051] 本発明の阻止率向上剤は、ピロガロール及び／又はピロガロール誘導体とポリアミノ酸とが一剤化されたものであってもよく、ピロガロール及び／又はピロガロール誘導体とポリアミノ酸とが別々に供給される二剤タイプのものであってもよい。

[0052] [阻止率向上方法]

本発明のRO膜の阻止率向上方法は、本発明の阻止率向上剤を用いてRO膜の阻止率向上処理を行うものである。具体的には、本発明のRO膜の阻止率向上方法では、RO膜に本発明の阻止率向上剤の水溶液を通水することにより、劣化したRO膜の脱塩率を向上させると共に、ホウ素除去率を向上させる。以下、RO膜の阻止率向上処理のためにRO膜に通水する阻止率向上剤の水溶液を「阻止率向上処理水」と称す。

[0053] 阻止率向上処理水中の阻止率向上剤の有効成分であるピロガロール及び／又はピロガロール誘導体の濃度は、0.01～100mg/Lが好ましく、

0.1～10mg/Lがより好ましい。阻止率向上処理水中の有効成分の濃度が上記下限よりも低いと、十分な阻止率向上効果を得ることができない。阻止率向上処理水中の有効成分の濃度が上記上限よりも高いと透過流束の低下が大きくなり、処理コストも増大する。

[0054] 阻止率向上剤が更にポリアミノ酸を含む場合、ピロガロール及び／又はピロガロール誘導体の濃度と同様な理由から、阻止率向上処理水中のポリアミノ酸の濃度は、0.001～300mg/Lが好ましく、0.01～300mg/Lがより好ましく、ピロガロール及び／又はピロガロール誘導体とポリアミノ酸との合計の濃度は、0.02～300mg/L、特に0.2～300mg/Lであることが好ましい。ピロガロール及び／又はピロガロール誘導体に対するポリアミノ酸の含有割合は、前述の通りである。

[0055] 阻止率向上処理水のpHは、5～10程度であることが、阻止率向上剤の吸着性の観点から好ましい。

[0056] 阻止率向上処理水には、トレーサーとして、食塩(NaCl)等の無機電解質やイソプロピルアルコールやグルコース等の中性有機物、ポリマレイン酸などの低分子ポリマーなどを添加してもよい。トレーサーの添加により、RO膜の透過水への食塩やグルコースの透過の程度を分析して、処理効果を確認することができる。

[0057] 阻止率向上処理水をRO膜に通水するときの給水圧力は、過度に高いと膜間隙への吸着が進み過ぎ、過度に低いと膜間隙への吸着が進まない。阻止率向上処理水をRO膜に通水するときの給水圧力は、当該RO膜の通常運転圧力の20～150%、特に50～130%が好ましい。RO膜が超低圧膜の場合、装置の入口圧力は0.1～1.0MPaが好ましい。RO膜が低圧膜の場合、装置の入口圧力は0.1～2.0MPaが好ましい。RO膜の膜が海水淡水化膜の場合、装置の入口圧力は0.1～7.0MPaが好ましい。

[0058] 阻止率向上処理時のRO膜透過水の線速度は圧力、水温、膜の形状等に関わる。阻止率向上処理時の透過流束は0.1～5m³/(m²・d)が好ましい。その理由は給水圧力と同様、過度に高いと吸着が進み過ぎ、過度に低い

と膜間隙への接触効率が悪化するためである。

- [0059] 阻止率向上処理時の阻止率向上処理水の水温は、常温、例えば10～35℃程度が好ましい。水温が低すぎると透過水量が低下し、接触効率が悪化する。阻止率向上処理水の温度が高すぎると膜素材が変性するおそれがある。
- [0060] 阻止率向上処理水を通水する時間は、RO膜中を有効成分であるピロガロール及び／又はピロガロール誘導体、或いはピロガロール及び／又はピロガロール誘導体とポリアミノ酸が十分に透過する時間とすることが好ましい。RO膜装置を定常運転していないときに阻止率向上処理水を通水する場合、0.5～500時間程度、特に1～150時間程度通水することが好ましい。通水時間が過度に短いと、有効成分の定着性が十分得られないまま処理を終了させることになり、付着した有効成分が剥離することがある。
- [0061] 本発明においては、ピロガロール及び／又はピロガロール誘導体を第1の阻止率向上剤として用いる第1の阻止率向上処理と、ポリアミノ酸を第2の阻止率向上剤として用いる第2の阻止率向上処理との2段階の阻止率向上処理を行うことで、より一層良好な阻止率向上処理効果を得ることができる。
- [0062] この場合、第1の阻止率向上処理は、好ましくは、ピロガロール及び／又はピロガロール誘導体を含み、ポリアミノ酸を含まない第1の阻止率向上処理水を用いて実施される。第2の阻止率向上処理は、ポリアミノ酸を含みピロガロール及び／又はピロガロール誘導体を含まない阻止率向上処理水を用いて実施してもよいが、好ましくは、ピロガロール及び／又はピロガロール誘導体とポリアミノ酸を前述の好適濃度で含む第2の阻止率向上処理水を用いて実施する。
- [0063] 上記第1の阻止率向上処理水による第1の阻止率向上処理についても、第2の阻止率向上処理水による第2の阻止率向上処理についても、その処理条件としては、前述の処理条件を採用することができる。
- [0064] 阻止率向上処理は、RO膜装置の定常運転時に行ってもよい。例えば阻止率向上処理剤から調製した水溶液をRO膜装置の定常運転時にRO給水に添加することにより行ってもよい。RO給水に阻止率向上処理剤の水溶液を添

加する時間は、0.5～500時間程度が好適である。阻止率向上処理剤の水溶液はRO給水に常時添加してもよい。

[0065] RO膜装置を長時間運転することにより、膜汚染が生じて透過流束が低下している場合は、膜洗浄を行った後に阻止率向上処理を行ってもよい。

[0066] この場合に用いる膜洗浄の薬剤としては、酸洗浄では、塩酸、硝酸、硫酸などの鉱酸、クエン酸、シュウ酸といった有機酸が挙げられる。アルカリ洗浄では、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。一般的に、酸洗浄ではpH2付近とし、アルカリ洗浄ではpH12付近とする。

[0067] [RO膜]

本発明において阻止率向上処理の処理対象となるRO膜の膜構造としては、非対称膜、複合膜などの高分子膜などが挙げられる。RO膜の素材としては、例えば、芳香族系ポリアミド、脂肪族系ポリアミド、これらの複合材などのポリアミド系素材、酢酸セルロースなどのセルロース系素材などが挙げられる。これらの中で、芳香族系ポリアミド素材のRO膜であると本発明の阻止率向上剤との親和性が高いため、本発明の阻止率向上剤及び阻止率向上方法を特に好適に適用することができる。

[0068] RO膜モジュールの形式に特に制限はなく、例えば、管状膜モジュール、平面膜モジュール、スパイラル膜モジュール、中空糸膜モジュールなどが挙げられる。

[0069] 本発明は、新品のRO膜に適用してもよく、使用により阻止率が低下したRO膜に適用してもよい。

[0070] [水処理方法]

本発明の水処理方法は、本発明の阻止率向上方法により阻止率向上処理されたRO膜を用いるものである。本発明の水処理方法は、電子デバイス製造分野、半導体製造分野、その他の各種産業分野で排出される高濃度ないし低濃度TOC含有排水の回収・再利用のための水処理、あるいは海水・かん水の淡水化、工業用水や市水からの超純水製造、その他の分野の水処理に有効に適用される。

[0071] 本発明によれば、RO膜の脱塩率のみならず、ホウ素除去率をも向上させることができることから、本発明の水処理方法は、ホウ素除去が重要な海水淡水化プロセスに有効に適用される。

実施例

[0072] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0073] 以下の試験例において、試験装置として、図1に示す平膜試験装置を用いた。

この平膜試験装置では、有底有蓋の円筒状容器1の高さ方向の中間位置に平膜セル2を設けて容器内を原水室1Aと透過水室1Bとに仕切っている。容器1をスターラー3上に設置し、ポンプ4で被処理水を配管11を介して原水室1Aに給水すると共に、容器1内の攪拌子5を回転させて原水室1A内を攪拌する。透過水を透過水室1Bより配管12を介して取り出すと共に、濃縮水を原水室1Aより配管13を介して取り出す。濃縮水取り出し配管13には圧力計6と開閉バルブ7が設けられている。

[0074] [試験例I]

以下のRO膜と図1の平膜試験装置を用い、以下の運転条件で供給水(1)を通水後、供給水(2)を通水した(供給水(2)の試験水の通水時間は4.5時間)。

[0075] RO膜：日東電工社製 芳香族ポリアミド系超低圧RO膜「ES20」

供給水(1)(ブランク)：純水にホウ素濃度が5mg/Lとなるようにホウ酸(キシダ化学)を添加して、pH6.5とした水溶液

供給水(2)(試験水)：ブランクに10mg/Lの添加薬剤を添加して、pH6.5とした水溶液

運転条件：透過流束 $1\text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、回収率80%、温度 $24\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$

[0076] 上記の通水試験から、ホウ素除去率、ホウ素透過率の減少率、透過流束比を以下の式(1)～(4)で求めた。

ホウ素透過率 = 透過水中のホウ素濃度 / 濃縮水中のホウ素濃度…(1)

$$\text{ハウ素除去率} = 1 - \text{ハウ素透過率} \quad \dots (2)$$

ハウ素透過率の減少率 =

$$1 - \text{試験水のハウ素透過率} / \text{ブランクのハウ素透過率} \quad \dots (3)$$

$$\text{透過流束比} = \text{ブランクの運転圧力} / \text{試験水の運転圧力} \quad \dots (4)$$

[0077] <添加薬剤>

各例における添加薬剤としては、以下のものを用いた。

比較例 I-1 : カテコール (分子量 110、キシダ化学社製)

比較例 I-2 : クロロゲン酸 (分子量 354、東京化成工業社製)

実施例 I-1 : ピロガロール (分子量 126、和光純薬工業社製)

実施例 I-2 : 没食子酸プロピル (分子量 212、キシダ化学社製)

実施例 I-3 : 没食子酸エチル (分子量 198、東京化成工業社製)

実施例 I-4 : 没食子酸メチル (分子量 184、東京化成工業社製)

実施例 I-5 : 3, 4, 5-トリメトキシ安息香酸メチル (分子量 226、和光純薬工業社製)

実施例 I-6 : 没食子酸エピガロカテキン (分子量 458、和光純薬工業社製)

[0078] 表 1 に試験結果を示す。

表 1 より明らかなように、実施例では、ハウ素透過率の減少率が 0.1 を超えている。一方で、透過流束比は 0.8 以上を維持できている。

[0079] [表1]

	添加薬剤	ハウ素除去率		ハウ素透過率 の減少率	透過 流束比
		ブランク	試験水		
比較例 I-1	カテコール(分子量110)	0.423	0.442	0.034	0.955
比較例 I-2	クロロゲン酸(分子量354)	0.402	0.440	0.064	0.940
実施例 I-1	ピロガロール(分子量126)	0.451	0.537	0.157	0.861
実施例 I-2	没食子酸プロピル(分子量212)	0.422	0.532	0.191	0.812
実施例 I-3	没食子酸エチル(分子量198)	0.419	0.492	0.125	0.872
実施例 I-4	没食子酸メチル(分子量184)	0.430	0.494	0.113	0.892
実施例 I-5	3,4,5-トリメトキシ安息香酸メチル(分子量226)	0.503	0.556	0.106	0.960
実施例 I-6	没食子酸エピガロカテキン(分子量458)	0.411	0.497	0.145	0.886

[0080] [試験例II]

以下のRO膜と図1の平膜試験装置を用い、以下の運転条件で供給水（1）を通水後、供給水（2）を通水した（供給水（2）の試験水の通水時間は1時間）。

[0081] RO膜：東レ社製 芳香族ポリアミド系海水淡水化RO膜「TM820V」

供給水（1）（blank）：純水にホウ素濃度が5 mg/Lとなるようにホウ酸を添加すると共に、32 g/LのNaCl（キシダ化学）を添加して、pH8とした水溶液

供給水（2）（試験水）：blankに10 mg/Lの添加薬剤を添加して、pH8とした水溶液

運転条件：操作圧力5.5 MPa、温度24℃±2℃

[0082] 上記の通水試験から、ホウ素除去率、ホウ素透過率の減少率を、試験例Iと同様に式（1）～（3）から求めた。透過流束比は以下の式（5）で求めた。

$$\text{透過流束比} = \text{試験水の透過流束} / \text{blankの透過流束} \quad \dots (5)$$

[0083] <添加薬剤>

各例における添加薬剤としては、以下のものを用いた。

比較例II-1：カテキン（分子量110、Sigma-Aldrich社製）

比較例II-2：五倍子タンニン（分子量500以上、富士化学工業社製）

比較例II-3：ミモザタンニン（分子量500以上、川村通商社製）

実施例II-1：没食子酸プロピル（分子量212、キシダ化学社製）

[0084] 表2に試験結果を示す。

表2より明らかのように、実施例ではホウ素透過率の減少率が0.2を超えている。一方で、透過流束比も0.95以上を維持できている。

[0085]

[表2]

	添加薬剤	ハウ素除去率		ハウ素透過率 の減少率	透過 流束比
		ブランク	試験水		
比較例Ⅱ-1	カテキン(分子量110)	0.871	0.862	-0.062	0.986
比較例Ⅱ-2	五倍子タンニン(分子量500以上)	0.846	0.855	0.058	0.955
比較例Ⅱ-3	ミモザタンニン(分子量500以上)	0.884	0.809	-0.652	0.986
実施例Ⅱ-1	没食子酸プロピル(分子量212)	0.840	0.880	0.246	0.955

[0086] [試験例III]

以下のRO膜と図1の平膜試験装置を用い、以下の運転条件で供給水（1）を通水後、供給水（2）を通水した（供給水（2）の試験水の通水時間は2時間）。

[0087] RO膜：日東電工社製 芳香族ポリアミド系海水淡水化RO膜「SWC5-MAX」

供給水（1）（ブランク）：純水にハウ素濃度が5mg/Lとなるようにハウ酸を添加すると共に、32g/LのNaClを添加して、pH8とした水溶液

供給水（2）（試験水）：ブランクに2mg/Lの添加薬剤を添加して、pH8とした水溶液

運転条件：操作圧力5.5MPa、温度24℃±2℃

[0088] 上記の通水試験から、ハウ素除去率、透過率の減少率を、試験例Iと同様に式（1）～（3）から求めた。透過流束比は、試験例IIと同様に式（5）から求めた。また、NaClの除去率、透過率の減少率を以下の式（6）～（8）で求めた。

NaCl透過率＝

透過水中のNaCl濃度／濃縮水中のNaCl濃度 …（6）

NaCl除去率＝1－NaCl透過率 …（7）

NaCl透過率の減少率＝

1－試験水のNaCl透過率／ブランクのNaCl透過率 …（8）

[0089] <添加薬剤>

各例における添加薬剤としては、以下のものを用いた。

実施例III-1：没食子酸プロピル（分子量212、キシダ化学社製）

実施例III-2：没食子酸ブチル（分子量226、和光純薬工業社製）

[0090] 表3に試験結果を示す。

表3から明らかなように、没食子酸プロピル又は没食子酸ブチルの2mg/Lの添加でも、ホウ素とNaClの除去率は向上しており、透過流束の減少も僅かである。

[0091] [表3]

	添加薬剤	ホウ素除去率		ホウ素透過率 の減少率	NaCl除去率		NaCl透過率 の減少率	透過 流束比
		ブランク	試験水		ブランク	試験水		
実施例III-1	没食子酸プロピル (分子量212)	0.908	0.912	0.037	0.994	0.995	0.128	0.995
実施例III-2	没食子酸ブチル (分子量226)	0.909	0.914	0.054	0.995	0.997	0.248	0.977

[0092] [試験例IV]

以下のRO膜と平膜試験装置を用い、以下の運転条件で供給水（1）～（3）を通水した。用いた平膜試験装置は、図1に示す平膜試験装置と基本構成は同様であるが、図1の平膜試験装置とは異なり、膜面を高速で供給水が流れ、濃度分極による除去率の低下を抑制できるように平膜セルが膜面の流路高さが低くなるように構成されている。

[0093] <RO膜>

RO膜としては、以下のものを用いた。

実施例IV-1：東レ社製 芳香族ポリアミド系海水淡水化RO膜「TM820V」

実施例IV-2：東レ社製 芳香族ポリアミド系海水淡水化RO膜「TM820V」を室温乾燥させて性能劣化させた膜

実施例IV-3：東レ社製 芳香族ポリアミド系海水淡水化RO膜「TM820V」を有効塩素20mg/Lの次亜塩素酸ナトリウム水溶液に24時間浸漬して性能劣化させた膜

実施例IV-4：東レ社製 芳香族ポリアミド系海水淡水化RO膜「TM820V」を有効塩素100mg/Lの次亜塩素酸ナトリウム水溶液に24時間浸漬して性能劣化させた膜

[0094] <供給水>

供給水としては、以下の供給水(1)～(3)を用いた。

供給水(1) (ブランク)：純水にホウ素濃度が5mg/Lとなるようにホウ酸を添加すると共に、32g/LのNaClを添加して、pH8とした水溶液

供給水(2) (試験水)：純水に100mg/Lの没食子酸プロピル(分子量212、キシダ化学社製)を添加した水溶液

供給水(3) (試験水)：供給水(2)に100mg/Lのポリリジン(分子量4500～5000、JNC社製)を添加した水溶液

[0095] <運転条件>

運転は、以下の1)～6)の手順で行った。

- 1) 平膜試験装置に、操作圧力5.5MPa、温度25℃±2℃で供給水(1)を通水し、透過流束、ホウ素除去率、NaCl除去率を測定した。
- 2) 平膜試験装置を純水でリンスした。
- 3) 平膜試験装置に、操作圧力0.3MPa、温度25℃±2℃で供給水(2)を3時間通水した。
- 4) 平膜試験装置に、操作圧力0.3MPa、温度25℃±2℃で供給水(3)を3時間通水した。
- 5) 平膜試験装置を純水でリンスした。
- 6) 操作圧力5.5MPa、温度25℃±2℃で供給水(1)を通水し、透過流束、ホウ素除去率、NaCl除去率を測定した。

[0096] 上記の通水試験から、ホウ素除去率、ホウ素透過率の減少率、NaCl除去率、NaCl透過率の減少率、および透過流束比を以下の式から求めた。

ホウ素透過率 = 透過水中のホウ素濃度 × 2 /

(供給水中のホウ素濃度 + 濃縮水中のホウ素濃度) . . . (9)

$$\text{ホウ素除去率} = 1 - \text{ホウ素透過率} \quad \dots (10)$$

$$\text{ホウ素透過率の減少率} = 1 - \text{運転条件6)のホウ素透過率}$$

$$\text{／運転条件1)のホウ素透過率} \quad \dots (11)$$

$$\text{NaCl透過率} = \text{透過水中のNaCl濃度} \times 2 \text{／}$$

$$\text{(供給水中のNaCl濃度 + 濃縮水中のNaCl濃度)} \quad \dots (9)$$

$$\text{NaCl除去率} = 1 - \text{NaCl透過率} \quad \dots (10)$$

$$\text{NaCl透過率の減少率} = 1 - \text{運転条件6)のNaCl透過率}$$

$$\text{／運転条件1)のNaCl透過率} \quad \dots (11)$$

$$\text{透過流束比} = \text{運転条件6)の透過流束} \text{／運転条件1)の透過流束}$$

[0097] 表4に結果を示す。表4からも明らかなように、RO供給水に阻止率向上剤を添加して造水と並行して阻止率を向上させるのではなく、低圧でバッチ処理を行ってもホウ素とNaClの除去率は向上している。全体的に試験例I～IIIで用いた平膜試験装置よりも除去率は高くなっている。劣化した膜においてもホウ素除去率が向上しており、ホウ素透過率の減少率は大きい。劣化した膜の場合は、透過流束比はやや大きい。ただし、実施例IV-3、実施例IV-4の場合は劣化によって透過流束が大きくなっているため、劣化させない場合の透過流束と比較すると十分大きい値である。

[0098]

[表4]

	ホウ素除去率 [-]		ホウ素透過率の減少率		NaCl素除去率 [-]		NaCl透過率の減少率		透過流速 [m/d]		透過流量比	
	運転条件 1)	運転条件 6)	の減少率	の減少率	運転条件 1)	運転条件 6)	の減少率	の減少率	運転条件 1)	運転条件 6)	運転条件 1)	運転条件 6)
実施例IV-1	0.936	0.947	0.170	0.170	0.991	0.995	0.450	0.450	1.259	1.147	0.911	0.911
実施例IV-2	0.900	0.938	0.381	0.381	0.994	0.995	0.226	0.226	1.104	0.878	0.795	0.795
実施例IV-3	0.796	0.881	0.417	0.417	0.992	0.996	0.468	0.468	2.047	1.491	0.728	0.728
実施例IV-4	0.732	0.882	0.557	0.557	0.991	0.995	0.486	0.486	2.346	1.511	0.644	0.644

[0099] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2016年9月20日付で出願された日本特許出願2016-183082に基づいており、その全体が引用により援用される。

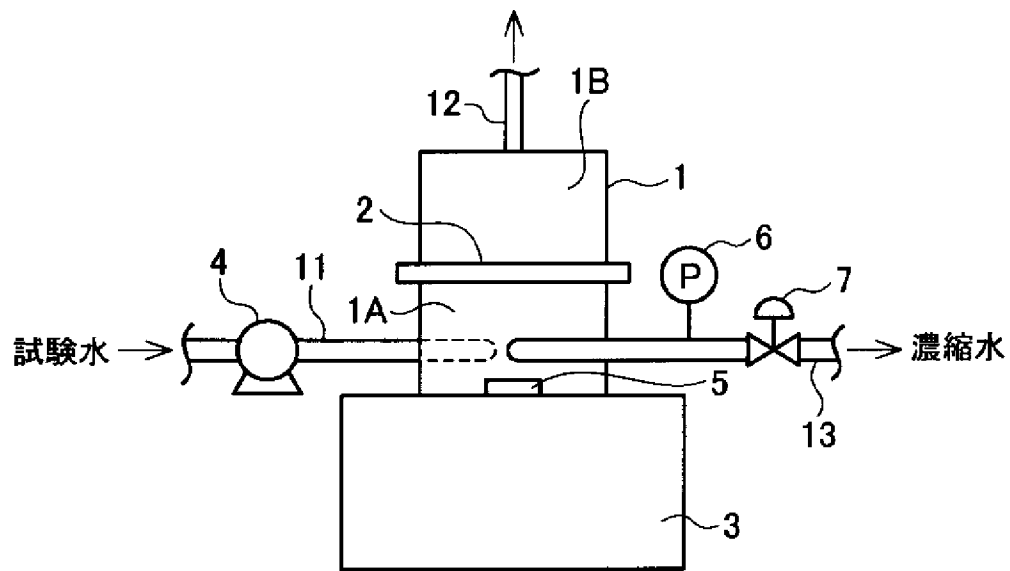
符号の説明

- [0100] 1 容器
- 1 A 原水室
- 1 B 透過水室
- 2 平膜セル
- 3 スターラー

請求の範囲

- [請求項1] ピロガロール及び／又は分子量500未満のピロガロール誘導体を含むことを特徴とする逆浸透膜の阻止率向上剤。
- [請求項2] 前記ピロガロール誘導体を少なくとも含み、該ピロガロール誘導体の分子量が300未満である請求項1に記載の逆浸透膜の阻止率向上剤。
- [請求項3] 前記ピロガロール誘導体を少なくとも含み、該ピロガロール誘導体が没食子酸エステルである請求項1又は2に記載の逆浸透膜の阻止率向上剤。
- [請求項4] 前記逆浸透膜がポリアミド系逆浸透膜である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の逆浸透膜の阻止率向上剤。
- [請求項5] 前記逆浸透膜が、海水淡水化用逆浸透膜である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の逆浸透膜の阻止率向上剤。
- [請求項6] 更に、ポリアミノ酸を含むことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の逆浸透膜の阻止率向上剤。
- [請求項7] 請求項1ないし6のいずれか1項に記載の逆浸透膜の阻止率向上剤により逆浸透膜を処理することを特徴とする逆浸透膜の阻止率向上方法。
- [請求項8] 請求項1ないし6のいずれか1項に記載の逆浸透膜の阻止率向上剤により逆浸透膜を処理した後、更に、ポリアミノ酸を含む第2の阻止率向上剤により、該逆浸透膜を処理することを特徴とする逆浸透膜の阻止率向上方法。
- [請求項9] 請求項7又は8に記載の阻止率向上方法によって処理された逆浸透膜を用いることを特徴とする水処理方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033644

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01D67/00 (2006.01) i, B01D61/02 (2006.01) i, B01D61/10 (2006.01) i, B01D71/56 (2006.01) i, C02F1/44 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B01D67/00, B01D61/02, B01D61/10, B01D71/56, C02F1/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Japanese Published Examined Utility Model Applications	1922-1996
Japanese Published Unexamined Utility Model Applications	1971-2017
Japanese Examined Utility Model Registrations	1996-2017
Japanese Registered Utility Model Specifications	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2007/069558 A1 (ORGANO KK) 21 June 2007, claims, paragraphs [0001]-[0011], [0046], [0101]-[0117] & JP 2007-160173 A & JP 2007-167725 A	1-5, 7, 9 3-9
X Y	WO 2016/084905 A1 (TORAY INDUSTRIES) 02 June 2016, claims, paragraphs [0001]-[0005], [0007], [0010]-[0021], fig. 1-3 & US 2017/0266618 A1, claims, paragraphs [0002]-[0020], [0024]-[0082] & EP 3225595 A1	1-2, 4-5, 7, 9 3-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 November 2017	Date of mailing of the international search report 05 December 2017
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033644

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-97990 A (KURITA WATER IND. LTD.) 28 May 2015, claims, paragraph [0090], [0091], [0097], [0121] (Family: none)	6-9
Y	JP 2012-187469 A (KURITA WATER IND. LTD.), 04 October 2012, claims, paragraphs [0057], [0079] & US 2013/0324664 A1, claims, paragraphs [0073], [0106] & WO 2012/121208 A1 & EP 2684598 A1 & CN 103429324 A & KR 10-2014-0066661 A	6-9
A	WO 2011/081145 A1 (KURARAY CO., LTD.) 07 July 2011 & JP 11-81145 A & US 2012/0285881 A1 & EP 2520357 A1 & CN 102770197 A & KR 10-2012-0106878 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D67/00(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, B01D61/10(2006.01)i, B01D71/56(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D67/00, B01D61/02, B01D61/10, B01D71/56, C02F1/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2007/069558 A1（オルガノ株式会社），2007.06.21，請求の範囲，段落0001-0011，0046，0101-0117，& JP 2007-160173 A & JP 2007-167725 A	1-5, 7, 9 3-9
X Y	WO 2016/084905 A1（東レ株式会社），2016.06.02，請求の範囲，段落0001-0005，0007，0010-0021，図1-3，& US 2017/0266618 A1，クレーム，[0002]-[0020]，[0024]-[0082]，& EP 3225595 A1	1-2, 4-5, 7, 9 3-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

27.11.2017

国際調査報告の発送日

05.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁（ISA/J P）
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
 高橋 成典

4D 5806

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-97990 A (栗田工業株式会社), 2015.05.28, 特許請求の範囲, 段落 0090-0091, 0097, 0121, (ファミリーなし)	6-9
Y	JP 2012-187469 A (栗田工業株式会社), 2012.10.04, 特許請求の範囲, 段落 0057, 0079, & US 2013/0324664 A1, クレーム, [0073], [0106], & WO 2012/121208 A1 & EP 2684598 A1 & CN 103429324 A & KR 10-2014-0066661 A	6-9
A	WO 2011/081145 A1 (株式会社クラレ), 2011.07.07, & JP 11-81145 A & US 2012/0285881 A1 & EP 2520357 A1 & CN 102770197 A & KR 10-2012-0106878 A	1-9